

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年4月19日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/27362 A1

(51) 国際特許分類⁷: C30B 29/06, H01L 21/322

[JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06965

(22) 国際出願日: 2000年10月5日 (05.10.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/294523
1999年10月15日 (15.10.1999) JP

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村明浩 (KIMURA, Akihiro) [JP/JP]. 飯田 誠 (IIDA, Makoto) [JP/JP]. 速水善範 (HAYAMIZU, Yoshinori) [JP/JP]. 相原 健 (AIHARA, Ken) [JP/JP]. 木村雅規 (KIMURA, Masanori) [JP/JP]; 〒379-0196 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社 半導体磯部研究所 内 Gunma (JP).

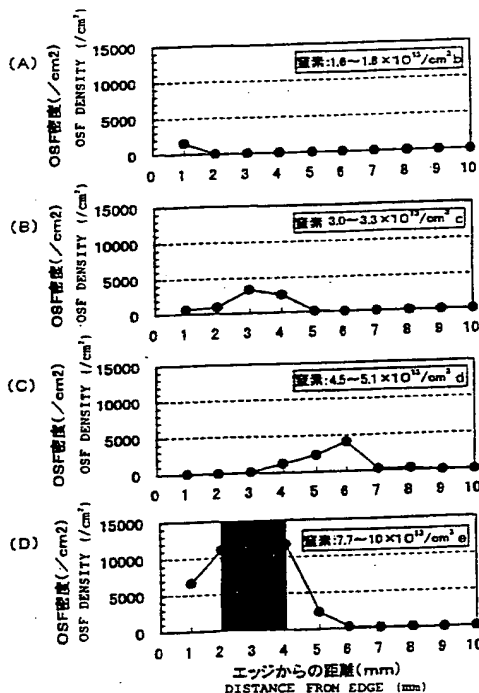
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.)

(74) 代理人: 好宮幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒111-0041 東京都台東区元浅草2丁目6番4号 上野三生ビル4F Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: SILICON SINGLE-CRYSTAL WAFER FOR EPITAXIAL WAFER, EPITAXIAL WAFER, METHODS FOR PRODUCING THEM, AND EVALUATING METHOD

(54) 発明の名称: エピタキシャルウエーハ用シリコン単結晶ウエーハ、エピタキシャルウエーハ及びこれらの製造方法並びに評価方法



b... NITROGEN: 1.6 ~ 1.8 × 10¹³/cm³
c... NITROGEN: 3.0 ~ 3.3 × 10¹³/cm³
d... NITROGEN: 4.5 ~ 5.1 × 10¹³/cm³
e... NITROGEN: 7.7 ~ 10 × 10¹³/cm³

(57) Abstract: A silicon single-crystal wafer for epitaxial growth by a CZ method, in which the wafer is doped with nitrogen and the whole surface is a V-rich region or in which the wafer is doped with nitrogen, an OSF region is provided in the surface, the LEP density in the OSF region is 20 pieces/cm² or less or the OSF density is 1 × 10⁴ pieces/cm² or less, an epitaxial wafer produced by using the substrate, methods for producing them, and a method for evaluating a substrate suitable for use for an epitaxial wafer are disclosed. A substrate for an epitaxial wafer having few crystal defects produced in the epitaxial layer when epitaxial growth on a CZ silicon single crystal doped with nitrogen is conducted and having an excellent IG ability, an epitaxial wafer produced by using the substrate, methods for producing them, and a method for evaluating a substrate suitable for use for an epitaxial wafer are also disclosed.

[続葉有]

WO 01/27362 A1



(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

CZ法により育成されたエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドーピングされ、かつ全面Vーリッチ領域であるか、あるいは窒素がドーピングされ、面内にOSF領域を有し、かつ該OSF領域におけるLEP密度が $20 \text{ 個} / \text{cm}^2$ 以下またはOSF密度が $1 \times 10^4 \text{ 個} / \text{cm}^2$ 以下であるシリコン単結晶ウエーハ、及びその基板を用いたエピタキシャルウエーハ、並びにそれらの製造方法とエピタキシャルウエーハ用に適した基板の評価方法。窒素をドーピングしたCZシリコン単結晶ウエーハにエピタキシャル成長を行う際、エピタキシャル層に発生する結晶欠陥を抑制し、しかも優れたIG能力を有するエピタキシャルウエーハ用基板及びその基板を用いたエピタキシャルウエーハ、並びにそれらの製造方法とエピタキシャルウエーハ用に適した基板の評価方法が提供される。

明 細 書

エピタキシャルウエーハ用シリコン単結晶ウエーハ、エピタキシャルウエーハ及びこれらの製造方法並びに評価方法

5

技術分野

本発明は、半導体デバイス作製に用いられるエピタキシャルウエーハ用の基板として好適なシリコン単結晶ウエーハ及びそれを用いたエピタキシャルウエーハ、並びにこれらのウエーハの製造方法に関し、さらに、エピタキシャルウエーハ用の基板として好適なシリコン単結晶ウエーハの評価方法に関するものである。

10

背景技術

チョクラルスキー法（CZ法）により引上げられたCZシリコン単結晶中に存在するグローニン欠陥（Grown-in欠陥）は、ウエーハの酸化膜耐圧特性を劣化させたり、デバイス作製工程においてアイソレーション不良を引き起こすことなどが良く知られており、これらを回避するために様々な方法が提案されている。

15

例えば、CZ法の引上げ中にグローニン欠陥を低減させる方法や、ウエーハに水素やアルゴン雰囲気中で高温アニールを施して表面の欠陥を消去させる方法、そしてエピタキシャル層を成長させたエピタキシャルウエーハを用いる方法などである。

20

また、近年の半導体素子の高集積化に伴い、半導体中の結晶欠陥、特に表面および表面近傍の結晶欠陥の低減が重要になってきている。このため、ウエーハ表面に結晶性に優れたエピタキシャル層を形成したエピタキシャルウエーハの需要は年々高まっている。

25

ところで、エピタキシャルウエーハを用いてデバイスを作製する場合、エピタキシャル成長のほかに各種熱処理工程が行われるのが通常である。

これらの工程中に重金属不純物等の汚染があるとデバイス特性が著しく劣化してしまうので、このような汚染物等はエピタキシャル層から極力排除しなければならない。従って、エピタキシャル成長用の基板としては、ゲッターリング効果の高い基板が要求される。

- 5 ゲッターリングには、エクストリンシックゲッターリング (EG) とイントリンシックゲッターリング (IG) とがある。代表的な EG 手法としては、基板の裏面にポリシリコン膜を堆積するポリバックシールや、裏面に機械的なダメージを与える手法があるが、これらの手法は、発塵等の問題点を有するだけでなく、特別な工程が必要となるのでコスト面で非常に不利であった。

- 10 一方、IG は酸素を含む CZ 法シリコンウエーハに熱処理を行うことによりゲッターリングサイトとなる酸素析出物を基板のバルク中に発生させるものである。しかし、エピタキシャルウエーハの場合、基板に元々存在している酸素析出核が、高温でのエピタキシャル成長中に消滅してしまい、その後のデバイス熱処理で酸素析出物が形成・成長しにくいためにゲッターリング能力が不十分となるという問題があった。

- 15 そこで、従来のエピタキシャルウエーハの製造においては、ボロンを高濃度に含有した基板 (p^+ 基板) がゲッターリング効果を有することを利用し、 p^+ 基板上に低ボロン濃度 (p^-) のエピタキシャル層を形成した p^-/p^+ エピタキシャルウエーハが用いられることが多かった。しかしながら、 p^+ 基板にエピタキシャル成長を行うとエピタキシャル成長中に高濃度にドーピングされたボロンが基板から気化してエピタキシャル層に取り込まれるオートドーピングや、ボロンが基板表面からエピタキシャル層内に固相外方拡散によって取り込まれるという問題があった。また、最近では、
- 20 CMOS デバイス用として p^- 基板を用いたエピタキシャルウエーハの需要が高まっており、ゲッターリング能力不足が問題となっている。

さらに、ごく最近では、CZ ウエーハ表面近傍のグローニン欠陥を低減したウエーハを得る手法として、高温アニール時の欠陥の消滅し易さを

向上させるため、結晶に窒素をドーブし、グローンインボイド欠陥のサイズを小さくすることにより、より深くまでアニールにより欠陥を消滅させる技術や、エピタキシャルウエーハにおいて、窒素をドーブした結晶を基板として用いることにより、デバイス熱処理中における酸素析出物の形成を促進し、BMD (Bulk Micro Defect) を増加させて I G 能力を高めたエピタキシャルウエーハを製造する技術等、窒素ドーブした結晶の特性を生かした有効利用が盛んに行われてきている。

このような窒素ドーブ結晶をエピタキシャル成長用基板に用いる一例として、特開平 11-189493 号公報に記載された技術は、窒素を $10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上ドーブして育成したシリコン単結晶をエピタキシャルウエーハ用に使用するものである。これは、CZ 法による単結晶引上げ条件によりリング状に発生する OSF (Oxidation induced Stacking Faults: 酸化誘起積層欠陥) 領域を含む基板上にエピタキシャル層を形成すると、OSF リング領域の酸素析出核は消失せず、エピタキシャル形成後のデバイス製造工程において、効果的なゲッタリングサイトとして機能する知見と、単結晶育成時に窒素をドーブすることにより OSF リング幅の拡大が可能となり、ドーブする窒素の量を $10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上とすれば、ゲッタリングに有効な OSF の核を単結晶全体に均一に分散させることができるという知見に基づいたものであった。

しかしながら、本発明者らが調査したところによると、窒素ドーブをしたウエーハ上にエピタキシャル層を形成すると、エピタキシャル層に LPD (Light Point Defect: レーザー光を用いたウエーハ表面検査装置により観察される輝点欠陥の総称) と呼ばれる、デバイスにとって有害となる欠陥が OSF 領域上に生じ易いことが明らかとなった。また、この LPD は、窒素濃度が高い場合に特に顕著に観察されることがわかった。すなわち、前記特開平 11-189493 号公報に記載された技術をそのまま用いてエピタキシャル層を形成すると、LPD が多発した

エピタキシャルウエーハが作製され易くなってしまう。従って、その対策として窒素濃度の低減が考えられるが、窒素濃度を低減することにより、窒素ドーピングが有する本来の2つの効果である、ボイドのサイズ縮小、すなわちアニールによる欠陥の消滅効率の向上効果と、酸素析出の促進によるIG能力の向上効果が弱まる結果となってしまう。

発明の開示

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、窒素をドーピングしたCZシリコン単結晶ウエーハにエピタキシャル成長を行う際、エピタキシャル層に発生する結晶欠陥を抑制し、しかも優れたIG能力を有するエピタキシャルウエーハ用基板及びその基板を用いたエピタキシャルウエーハ、並びそれらの製造方法を提供するとともに、このようなエピタキシャルウエーハに適した基板の評価方法を提供することを目的としている。

上記課題を解決するため、本発明によれば、CZ法により育成されたエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドーピングされ、かつ全面Vーリッチ領域であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハが提供される。

このように、CZ法により窒素がドーピングされたシリコン単結晶棒を加工して得られた全面がVーリッチ領域であるシリコン単結晶ウエーハは、エピタキシャル成長時にエピタキシャル層に発生する結晶欠陥を抑制することができ、しかも優れたIG能力を有するエピタキシャル成長用に適したシリコン単結晶ウエーハである。従って、デバイス作製上の影響が殆ど無くなり、デバイスの生産歩留り、あるいは品質特性を向上させることができるシリコン単結晶ウエーハとなる。

そして、本発明では、CZ法により育成されたエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドーピングされ、面内にOSF領域を有し、かつ該OSF領域におけるLEP密度が20個/cm²以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハが提供される。

さらに、本発明では、CZ法により育成されたエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドーピングされ、面内にOSF領域を有し、かつ該OSF領域におけるOSF密度が 1×10^4 個/ cm^2 以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハが提供される。

5 このようにすることによって、エピタキシャル層を形成した場合に、LPDの発生を抑制することができる。

これらの場合、窒素の濃度が $2 \times 10^{13}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。

10 このように、窒素濃度を $2 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 以上にすれば、エピタキシャル層を形成した後も十分なBMDを得ることができ、デバイス製造工程で効果的なゲッタリングサイトとして機能するようになる。また、窒素濃度を $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以下にすると、エピタキシャル層のLPDの発生を効果的に抑制することができる。

15 そして本発明では、前記いずれかのシリコン単結晶ウエーハ表面に、エピタキシャル層を形成したものであることを特徴とするエピタキシャルウエーハも提供される。

20 このように結晶欠陥の制御されたシリコン単結晶ウエーハ表面に、エピタキシャル層を形成すれば、LPDの極めて少なく、しかも基板のバルク中には窒素ドーピングの効果により十分な密度のBMDをもち、優れたゲッタリング能力を有する高品質のシリコンエピタキシャルウエーハを得ることができる。従って、デバイス熱処理中における酸素析出物の形成を促進し、BMDを増加させてIG能力を高めたシリコンエピタキシャルウエーハとなる。

25 また、本発明では、窒素がドーピングされ、エピタキシャル層が形成されたシリコン単結晶ウエーハ中のBMDが $1 \times 10^8/\text{cm}^3$ 以上であり、かつエピタキシャル層表面のサイズが $0.11 \mu\text{m}$ 以上の欠陥密度が 0.11 個/ cm^2 (20 個/直径6インチウエーハ) 以下であることを特徴とするエピタキシャルウエーハが提供される。

次に、本発明では、チョクラルスキー法により窒素をドーブしたシリコン単結晶を育成する際に、結晶全面がVーリッチ領域となる条件で引上げることを特徴とするエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハの製造方法が提供される。

- 5 このように、窒素をドーブしながら結晶全面がVーリッチ領域となる製造条件で引上げれば、制御幅が広く、制御も容易であり、かつ高速で結晶を成長できるので高生産性を維持してエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハを高歩留りで製造することができる。

- 10 そしてこの場合、具体的には、結晶全面がVーリッチ領域となる引上げ条件は、OSF領域が結晶外周部から外側に消滅するように結晶育成時のV/G（ここに、V：引上げ速度[mm/min]、G：固液界面近傍における成長方向の結晶温度勾配[°C/mm]とする）を制御することが望ましい。

- 15 また、本発明によれば、チョクラルスキー法により窒素をドーブしたシリコン単結晶を育成する際に、結晶の中心位置がVーリッチ領域になり、かつ結晶の外周部がOSF領域となるように引上げた後、該OSF領域を除去するエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハの製造方法が提供される。

- 20 このようにOSF領域が完全に排除されなくても、結晶の外周から約20mm中心に入った位置までにOSFの発生を抑え、その後の単結晶棒の加工時にこの領域を削除することによりエピタキシャル成長用に適したシリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

そして、これらの場合、結晶育成時に1000～900°Cの温度帯の冷却速度を0.8°C/min以下とすることが好ましい。

- 25 また、チョクラルスキー法により窒素をドーブしたシリコン単結晶を育成する際に、結晶の中心位置がVーリッチ領域になるとともに、OSF領域を有するよう引上げ、かつ1000～900°Cの温度帯の冷却速度を0.8°C/min以下とすることができる。

このように、製造コスト等を考慮し、OSF領域を有する結晶を使用する場合には、1000～900℃の温度帯近辺を徐冷すると、OSFの密度は変化しないものの、OSF核の形態が変化して窒素ドープ結晶のOSFの位置に発生するLEP (Large Etch Pit) を抑制することができ、ひいてはエピタキシャル層のLPDの発生を防止することができる。

そして、本発明では、前記製造方法により製造されたシリコン単結晶ウエーハにIG熱処理を施すことを特徴とするエピタキシャル成長用に適したシリコン単結晶ウエーハの製造方法が提供される。

10 このようにエピタキシャル層を形成する前の結晶欠陥の制御されたシリコン単結晶ウエーハに、いわゆるIG熱処理を加えれば、窒素ドープの効果により、基板の表面に形成されるDZ層を窒素ノンドープに比較して深く形成することができるので、デバイスに対してより好適になると共に、その表面に形成されるエピタキシャル層の結晶性を極めて良好なものとする

15 ことができる。

また、本発明では、前記いずれかの製造方法により製造されたシリコン単結晶ウエーハ表面に、エピタキシャル層を形成することを特徴とするエピタキシャルウエーハの製造方法が提供される。

このようにすると、結晶欠陥のない高品質なエピタキシャル層を有し、

20 BMDを増加させてIG能力を高めたエピタキシャルウエーハを製造することができる。

さらに、本発明によれば、チョクラルスキー法を用いて窒素ドープをして作製されたシリコン単結晶棒の両端からウエーハを切り出し、この両ウエーハに選択エッチングを行ってウエーハ表面に発生したLEP密度を測定するか、あるいは熱酸化処理を施した後、選択エッチングを行ってウエーハ表面に発生したOSF密度を測定することにより、この両ウエーハを切り出した残りのシリコン単結晶棒から作製されるシリコン単結晶ウエーハに成長させるエピタキシャル層表面の結晶欠陥発生の有無を評価するこ

25

とを特徴とするエピタキシャルウエーハ用シリコン単結晶ウエーハの評価方法が提供される。

5 このようにしてエピタキシャルウエーハ用シリコン単結晶ウエーハを評価すれば、ウエーハ加工前の段階で良否の判定ができるようになり、不良品をウエーハ加工、エピタキシャル成長させることがなくなり、全体として、大幅なコストの改善を行うことができる。

10 以上説明したように、本発明によれば、窒素ドーピングを行って全面V-リッチ領域とし、あるいは面内にOSF領域を有し該領域内の結晶欠陥を低密度とする条件で単結晶を引上げることによって、エピタキシャル成長に適したシリコン単結晶ウエーハを安定して高歩留り高生産性で作製することができる。さらにこのシリコン単結晶ウエーハ表面にエピタキシャル層を形成すれば、層内に発生する結晶欠陥を抑制し、デバイス熱処理中における酸素析出物の形成を促進し、BMDを増加させてIG能力を高めたシリコンエピタキシャルウエーハを容易に製造することができる。

15

図面の簡単な説明

図1 (A) ~ (D) は、窒素濃度が異なる4枚の基板にエピタキシャル成長を行った後に、エピタキシャル層に転位ループが発生した領域（図中の斜線部分）と基板のOSF密度との関係を示す関係図である。

20

図2 (A) ~ (C) は、窒素濃度が異なる3枚の基板にエピタキシャル成長を行った後に、エピタキシャル層表面に発生したLPDの分布と基板のLEP密度との関係を示す関係図である。

図3 (A)、(B) は、OSFリングを有する結晶を、窒素ノンドープ、窒素ドーピングで引上げた場合のOSF密度とLEP密度との関係を示す関係図である。

25

図4 (A)、(B) は、窒素ドーピング（低濃度）で引上げた単結晶棒の結晶肩からの距離におけるOSF密度とLEP密度との関係を示す関係図である。

図 5 (A)、(B) は、窒素ドーブ (高濃度) で引上げた単結晶棒の結晶肩からの距離における O S F 密度と L E P 密度との関係を示す関係図である。

5 図 6 は、ウェーハの窒素濃度とエピタキシャル層表面の転位ループ数 (L P D) との関係を示す関係図である。

図 7 は、ウェーハの窒素濃度とエピタキシャル層表面の S F 数 (L P D) との関係を示す関係図である。

10 図 8 は、シリコン単結晶における、結晶の径方向位置を横軸とし、結晶引上げ速度を縦軸とした場合の窒素ノンドーブ結晶のグローニン欠陥領域の分布図である。

図 9 は、本発明で使用した C Z 法による単結晶引上げ装置の概略説明図である。

発明を実施するための最良の形態

15 以下、本発明について実施の形態を図面に基づいて詳細に説明するが、その説明に先立ち、C Z 結晶の引上げ条件とグローニン欠陥領域との関係について説明しておく。

まず、C Z シリコン単結晶を引上げる際に、結晶中に取り込まれる点欠陥には、原子空孔 (V a c a n c y) と格子間シリコン (I n t e r s t i t i a l - S i) とがあり、この両点欠陥の濃度は、結晶の引上げ速度 V (成長速度) と結晶中の固液界面近傍の温度勾配 G との関係 (V/G) から決まることが知られている。そして、シリコン単結晶において、原子空孔が多く取り込まれた領域は V-リッチ領域と呼ばれ、シリコン原子の不足からボイド (V o i d) 型のグローニン欠陥が多く存在する。一方、25 格子間シリコンが多く取り込まれた領域は I-リッチ領域と呼ばれ、シリコン原子が余分に存在することにより発生する転位に起因して、転位クラスタ等の欠陥が多く存在する。

また、V-リッチ領域と I-リッチ領域の間には、原子の不足や余分の

少ないN領域（Neutral領域）が存在することが知られており、さらにこのN領域中には酸化誘起積層欠陥（Oxidation-induced Stacking Fault：以下、OSFと略記する）がリング状に発生するOSF領域（OSFリング領域、リングOSF領域とも呼ばれる）の存在が確認されている。

図8は、縦軸を結晶引上げ速度、横軸を結晶中心からの距離とした場合の、窒素ノドープ結晶のグローンイン欠陥領域の分布図を模式的に示したものである。この欠陥領域の分布形状は、結晶の引上げ条件や結晶成長装置の炉内構造（ホットゾーン：HZ）等を調整してV/Gを制御することにより変化させることができる。

図8からわかる通り、一般的には、結晶の引上げ速度を上げることでよりOSF領域が結晶の外周側に移動し、やがて結晶の外周部から消滅し、全面V-リッチ領域の結晶となる。反対に、引上げ速度を下げるとOSF領域は結晶の中心側に移動し、やがて結晶の中央部で消滅し、N領域を経て全面I-リッチ領域の結晶となる。

なお窒素をドープした場合、OSF領域やN領域の幅や領域の境界位置が変化することが報告されている（1999年春季第46回応用物理学関係連合講演会予稿集No. 1、p. 471、29a ZB-9、飯田他）。従って、窒素ドープ結晶において、OSF領域を制御する場合には、この窒素ドープ結晶育成時のV/Gと欠陥領域分布との関係を参考に行えばよい。

本発明者らは、窒素ドープされたウエーハにエピタキシャル層を形成すると発生しやすいLPDと、エピタキシャル層を形成するシリコン単結晶ウエーハ（以下、単に基板という。）の欠陥領域（グローンイン欠陥の分布）との関係について鋭意研究した結果、以下のような新規な知見を得て本発明に到達したものである。

（1）LPDとOSF密度との関係について

まず、窒素ドープされた基板にエピタキシャル成長を行い、そのエピタ

キシヤル層表面に発生したLPDの実体を調査するため、エピタキシヤル層表面を選択エッチングした後、エピタキシヤル層形成直後のLPDに相当する部分を光学顕微鏡で観察した。その結果、主に転位ループとエピ積層欠陥 (E p i S t a c k i n g F a u l t : 以下SFと略記する)

5 とが存在しており、これらは、選択エッチング後にレーザー光を用いたウェーハ表面検査装置を用いて観察すれば、サイズの異なるLPD (サイズが小さいものが転位ループで、大きいものがSF) として分離観察できることがわかった。

さらに、この転位ループは、基板のOSFリング領域にのみ発生し、そのOSF密度と関係があることを実験的に確認した。

10 図1は、窒素濃度が異なる4枚の基板にエピタキシヤル成長を行った後に、エピタキシヤル層に転位ループが発生した領域 (図中の斜線部分) と、OSF密度との関係を示したものである。OSF密度の測定は、上記4枚の基板と同一仕様のウェーハにエピタキシヤル成長を行わずに1150℃
15 で、100minの熱酸化処理を施し、その後、選択エッチングを行って光学顕微鏡によりOSF数をカウントしてOSF密度を算出した。この図1から、OSF密度が10000個/cm²以上の領域にのみ転位ループが発生していることがわかった。

(2) LPDとLEPの関係について

20 窒素をドーブした結晶は、通常は転位クラスタが発生することのない比較的高速の引上げ速度で引上げているにもかかわらず、結晶の周辺などに転位クラスタと思われるセコエッチ後のエッチピット (L a r g e E t c h P i t : 以下LEPと略記する) が存在しており、このような基板を用いてエピタキシヤル層を形成すると、LEPが存在する領域にLPD
25 が発生することが、別の実験から確認された (図2参照)。

ここで、LEPが存在していてもその密度が20個/cm²以下の領域では、エピタキシヤル層の表面にLPDが発生していないことも確認された。

さらに、OSFリング領域にLEPが観察される傾向があることから、OSFリングを有する結晶を、窒素ノンドープ、窒素ドープそれぞれで引上げてOSFとLEPの関係について調査した。その結果、図3に示すように、窒素がノンドープの場合、OSFの密度が高くてもLEPは発生しなかった。しかし、窒素をドープした結晶では、OSFが発生している領域のうち、比較的OSFの密度の高い位置でLEPが高密度に発生していた。つまり、このLEPは窒素ドープ結晶特有の欠陥であることがわかった。

そこで、LEPを制御する条件について検討した。まず、LEPの発生に対する結晶成長中の熱履歴の影響を調査するため、窒素を $3.9 \times 10^{13} [\text{/cm}^3]$ 、及び $1.2 \times 10^{14} [\text{/cm}^3]$ ドープして結晶を育成した。なお、この窒素濃度は引上げ結晶の肩の位置における計算値であり、原料多結晶シリコン中への窒化シリコン膜付きウエーハの投入量と窒素の偏析係数(0.0007)とから算出したものである。また、この結晶の育成に際し、肩から50 cmまでは成長速度 $1.0 [\text{mm/min}]$ で引上げ、そして50 cmの位置で $0.4 [\text{mm/min}]$ に急激に低下させ、結晶の熱履歴を変化させる引上速度急変実験を行った。その結果、どちらの結晶も約 $1000^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ (結晶の肩から $32.5 \sim 37.5 \text{ cm}$)でLEPの密度が激減し、エピタキシャル層にLPDが発生する下限値と見られる $2.0 [\text{cm}^2]$ 程度から、ほぼ $0 [\text{cm}^2]$ まで押さえられていることが確認できた(図4、図5参照)。

つまり、窒素ドープ結晶のOSFの位置に発生するLEPは、約 $1000 \sim 900^\circ\text{C}$ 温度帯を徐冷することにより抑制が出来ることがわかった。そして、その冷却速度としては、約 100°C の温度幅が50 mmの結晶長さに相当し、その間を 0.4 mm/min の引上げ速度で引上げたことから算出することにより、約 $0.8 [^\circ\text{C/min}]$ 以下とすればよいことが導き出された。そのメカニズムとしては、 $1000 \sim 900^\circ\text{C}$ 近辺を徐冷することによりOSF核の形態が変化したものと考えられる。

上記(1)、(2)に記載した内容から、エピタキシャル層に発生するLPDには基板のOSFリング領域が密接に関係していることがわかる。そこで、本発明者らはLPDが発生しない基板として、LPDの発生原因となっているOSFリング領域が完全に排除された基板を用いることを発想した。さらに、OSFリング領域が一部に存在していたとしても、その領域におけるOSF密度を 10000 個/cm²以下とするか、あるいはLEP密度を 20 個/cm²以下とすることによりLPDを低減できることを発想し、本発明に至ったものである。

ここで、LEPについて説明を加えておく。LEPとは前述の通り転位クラスタに起因したサイズの大きな欠陥であり、主にLFPD(Large Flow Pattern Defect)とLESPD(Large Secco Etch Pit Defect)とがある。

LFPDとは、Seccoエッチングを施した時に、流れ模様(Flow Pattern)を伴うFPDと呼ばれる欠陥の中で、流れ模様の先端のエッチピットの大きさが $10\mu\text{m}$ 以上あるものを言う。一方、LESPDとは、同様のSeccoエッチングを施した時に、流れ模様を伴わないSPDと呼ばれる欠陥の中で、エッチピットの大きさが $10\mu\text{m}$ 以上あるものを言う。

(3) LPDと窒素濃度との関係について

本発明者らは、さらに基板の窒素濃度とエピタキシャル層表面に観察されるLPD(転位ループとSF)との関係について調査した。図6、図7はそれぞれ転位ループ、SFと窒素濃度との関係を示している。基板の酸素濃度としては、 12 、 14 、 18ppma (JEIDA規格:日本電子工業振興協会規格)の3種類を用いた。いずれの欠陥も基板の窒素濃度が 1×10^{14} /cm³を超えると欠陥数が急激に増加していることがわかる。尚、ここで使用した基板は、上記(2)で説明した $1000 \sim 900^\circ\text{C}$ を徐冷してLEPを減少させる処理を行わずに約 $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で引上げた結晶から作製されたものである。

次に、本発明で使用するCZ法による単結晶引上げ装置の構成例を図9により説明する。図9に示すように、この単結晶引上げ装置30は、引上げ室31と、引上げ室31中に設けられたルツボ32と、ルツボ32の周囲に配置されたヒータ34と、ルツボ32を回転させるルツボ保持軸33及びその回転機構（図示せず）と、シリコンの種結晶5を保持するシードチャック6と、シードチャック6を引上げるワイヤ7と、ワイヤ7を回転又は巻き取る巻取機構（図示せず）を備えて構成されている。ルツボ32は、その内側のシリコン融液（湯）2を収容する側には石英ルツボが設けられ、その外側には黒鉛ルツボが設けられている。また、ヒータ34の外側周囲には断熱材35が配置されている。

また、本発明の製造方法に関わる製造条件を設定するために、結晶の固液界面の外周に環状の固液界面断熱材8を設け、その上に上部圍繞断熱材9が配置されている。この固液界面断熱材8は、その下端とシリコン融液2の湯面との間に3～5cmの隙間10を設けて設置されている。上部圍繞断熱材9は条件によっては使用しないこともある。さらに、冷却ガスを吹き付けたり、輻射熱を遮って単結晶を冷却する不図示の筒状の冷却装置を設けてもよい。

別に、最近では引上げ室31の水平方向の外側に、図示しない磁石を設置し、シリコン融液2に水平方向あるいは垂直方向等の磁場を印加することによって、融液の対流を抑制し、単結晶の安定成長をはかる、いわゆるMCZ法が用いられることも多い。

次に、上記の単結晶引上げ装置30を用いて窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成するには、例えば特開昭60-251190号公報に開示されているような公知の方法によればよい。すなわち、まず、ルツボ32内でシリコンの高純度多結晶原料を融点（約1420°C）以上に加熱して融解する。この時、窒素をドーブするために、例えば窒化膜付きシリコンウェーハを投入しておくか、雰囲気ガスを窒素を含む雰囲気としておく。次に、ワイヤ7を巻き出すことにより融液2の表面略中心部に種結晶5の

先端を接触又は浸漬させる。その後、ルツボ保持軸 3 3 を適宜の方向に回転させるとともに、ワイヤ 7 を回転させながら巻き取り種結晶 5 を引き上げることににより、単結晶育成が開始される。以後、引き上げ速度と温度を適切に調節することにより略円柱形状の窒素をドーブした単結晶棒 1 を得ることができる。また、引き上げられた単結晶中の窒素濃度は、原料多結晶シリコン中へ投入した窒化物の量と、窒素の偏析係数 (0.0007) を用いて算出することができる。

本発明におけるエピタキシャル用に適した基板を作製するためには、結晶引き上げ中の V/G (ここに、 V [mm/min] は引き上げ速度、 G [°C/mm] は結晶の温度勾配である) をコントロールして、OSF 領域が排除され、全面が V-リッチ領域となるように引き上げればよい。また、OSF 領域が完全に排除されなくても、結晶の外周から 20 mm 程度までに発生位置を留め、その後の単結晶棒の加工時にこの領域を除去することにより全面が V-リッチ領域の結晶を得ることができる。

ここで、全面 V-リッチ領域で引き上げる条件としては、基本的には結晶引き上げ時の V/G 値を高くすればよく、具体的には、OSF 領域が結晶の外周部で消滅する値から少なくとも 0.02 [mm²/°C·min] 程度高く設定することで達成できる。

また、結晶全面を V-リッチ領域とするには、結晶の径方向全域にわたって V/G 値を高くする必要がある。通常のホットゾーン (HZ) を用いた場合、 G は結晶の周辺側で高くなる。そのため結晶外周部で V/G が低くなり易い。従って、周辺側の G を下げることの可能な HZ を使用して引き上げ速度をやや速めるのが現実的である。

なお、OSF 領域を排除するだけなら、I-リッチ領域で引き上げることも可能であるが、I-リッチ領域には転位クラスターが多発するため、エピタキシャル成長後の LPD の原因となる上、引き上げ速度の低下により生産性も低下するため適当ではない。全面 V-リッチ領域結晶を作製するほか、OSF 領域を有する条件で結晶を引き上げ、その際、1000~90

0℃の冷却速度を0.8℃/min以下で徐冷することによりOSF領域のLEP密度を20個/cm²以下としたり、従来から慣用されているルツボ回転数の減少や雰囲気圧力の低下等の酸素濃度を低くする制御等を行うことにより、OSF密度を1×10⁴個/cm²以下とすることもできる。なお、約1000～900℃の温度帯域を徐冷することは、面内全面がV-リッチ領域の結晶についても適応でき、全面V-リッチ領域で引上げておいて、かつ上記の制御を施すことにより、LEPの発生をより効果的に抑制することが可能になる。

10 以上のような条件で引上げられた単結晶棒を従来から用いられている方法によりウエーハ加工することにより、エピタキシャル成長用に適したシリコン単結晶ウエーハが得られる。

なお、上記の知見を利用して引上げられた単結晶棒から作製されたシリコン単結晶ウエーハにエピタキシャル層を形成した場合、LPDが発生しないエピタキシャルウエーハが得られるかどうかについて、ウエーハ加工
15 する前に検査する方法として次の評価方法を用いることができる。

すなわち、シリコン単結晶棒の両端からウエーハ（またはスラブ）を切り出し、この両ウエーハに選択エッチングを行ってウエーハ表面に発生したLEP密度を測定するか、あるいは熱酸化処理を施した後、選択エッチングを行ってウエーハ表面に発生したOSF密度を測定することにより、
20 この両ウエーハを切り出した残りのシリコン単結晶棒から作製されるシリコン単結晶ウエーハに成長させるエピタキシャル層表面の結晶欠陥発生の有無を評価することが可能である。

具体的には、例えば、シリコン単結晶インゴットを長さ20cm程度のブロックに切り出す。ブロックの両端から厚さ2mm程度のスラブを切り
25 出す。これに1150℃で100minの熱酸化処理を施す。その後、選択エッチングを施し、5μm程度エッチングする。その後集光灯下で輝点を観察し、スラブの半径方向に輝点のある領域を光学顕微鏡で観察する。

OSF密度が10000個/cm²以下であればエピタキシャル欠陥が

発生しないことが予めわかっているので、ブロック両端のスラブ全面で O S F 密度が $10000 / \text{cm}^2$ 以下であれば、それを切り出したブロックをウエーハ加工し、エピタキシャル成長させればよい。このように、ウエーハ加工前の段階で良否の判定が出来るようになり、不良品をウエーハ加工・エピタキシャル成長させる必要がなくなるので、エピタキシャル成長用シリコン単結晶ウエーハの歩留りと生産性の向上とともに大幅なコストダウンにつながる。

以上のようにして作製され、エピタキシャル成長用に適したシリコン単結晶ウエーハを用いてエピタキシャル層を形成すれば、LPDの極めて少なく、しかも基板のバルク中には窒素ドーブの効果により十分な密度の BMDをもち、優れたゲッタリング能力を有する高品質のシリコンエピタキシャルウエーハが得られる。

この場合、エピタキシャル層を形成する前の基板に、いわゆる I G 熱処理を加えることもできる。I G 熱処理を加えれば、窒素ドーブの効果により、基板の表面に形成される D Z (D e n u d e d Z o n e) 層を窒素ノンドープに比べて深く形成することができるので、デバイスに対してより好適となると共に、その表面に形成されるエピタキシャル層の結晶性を極めて良好なものとする事ができる。

以下、本発明の具体的な実施例と比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例 1) [ウエーハ面内全面 V-リッチ領域]

図 9 に示した引上げ装置 30 で、20 インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンをチャージし、直径 6 インチ、方位 $\langle 100 \rangle$ 、導電型 P 型のシリコン単結晶棒を引上げた。ルツボの回転速度は 1 r p m とし、結晶回転速度を 15 r p m とした。引上げ速度 V を約 $1.4 \text{ mm} / \text{min}$ で結晶を育成した。

引上げ装置の H Z 構造としては、スタンダード型で、結晶の周辺部にお

いて $G = 4.0$ [$^{\circ}\text{C}/\text{mm}$] となるものを用いた。なお、実施例と比較例で用いた引上げ装置における G は、シリコンの融点から 1400°C までの温度勾配である。

窒素ドーピング量は原料多結晶中に窒化膜付きシリコンウエーハを所定量投入し $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ とした。酸素濃度は、 $12 \sim 15 \text{ ppm a (JEIDA)}$ とした。そして、結晶周辺部での V/G 値を約 $0.35 \text{ mm}^2/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}$ に制御して引上げた。 $1000 \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度帯域は約 $1.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度であった。

ここで得られた単結晶棒から、ウエーハを切り出し、鏡面研磨加工を施してシリコン単結晶の鏡面ウエーハを作製し、OSF密度、LEP密度の測定を行った。また、エピタキシャル層形成後のBMD、LPDの評価を行った。

(OSF密度の評価方法)

1150°C 、 100 分の酸化熱処理後、弗酸・硝酸系の選択エッチング液により表面を約 $5 \mu\text{m}$ エッチングし、光学顕微鏡により観察する。

(LEP密度の評価方法)

セコ (Secco) エッチングを 30 分行った後、光学顕微鏡により観察する。

(BMDの評価方法)

1125°C で $3 \mu\text{m}$ のエピタキシャル層を形成後、 800°C 、 4 時間 + 1000°C 、 16 時間の熱処理を行い、酸素析出核を検出可能なサイズに成長させてから、Bio-Rad社製OPP (Optical Precipitate Profiler) 装置を用いて測定する。

(LPDの評価方法)

1125°C で $3 \mu\text{m}$ のエピタキシャル層を形成後、KLAテンコール社製の表面測定装置SP1を用いて欠陥サイズが $0.11 \mu\text{m}$ 以上の欠陥を測定する。

以上の引上げ条件とウエーハの評価結果を表1にまとめて記載した。

表 1

例 No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
項 目	全面V-リッチ領域	OSF領域有り	OSF領域有り、徐冷	OSF領域有り	全面V-リッチ領域
HZ構造	スタンダード型	スタンダード型	徐冷型	スタンダード型	スタンダード型
引上げ速度 V (mm/min)	1.4	1.0	1.0	1.0	1.4
V/G (mm ² /°C・min)	0.35	0.25	0.29	0.25	0.35
窒素濃度 (/cm ³)	1×10 ¹⁴	2×10 ¹³	8×10 ¹³	8×10 ¹³	ノンドープ
酸素濃度 (ppmaJEIDA)	12~15	12~15	12~15	12~15	12~15
1000~900 °C 冷却速度 (°C/min)	1.4	1.0	0.8	1.0	1.4
OSF 密度 (/cm ²)	0	OSF領域内 1000	OSF領域内 9000	OSF領域内 22000	0
LEP 密度 (/cm ²)	0	OSF領域内 ≤16.0	OSF領域内 ≤8.0	OSF領域内 200	0
エピタキシャル層形成後の BMD (/cm ³)	2×10 ⁹	1×10 ⁸	8×10 ⁸	4×10 ⁸	10 ⁶ ~10 ⁷
エピタキシャル層表面の LPD (個/6"ウエハ)	≤20	≤20	≤20	≥500	≤20

(実施例 2) [ウエーハ面内中央部が V-リッチ領域、OSF リング領域あり、窒素低濃度]

5 引上げ速度 V を約 1.0 mm/min 、 V/G 値を約 $0.25 \text{ mm}^2 / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}$ 、窒素ドーピング量を $2 \times 10^{13} / \text{cm}^3$ とし、 $1000 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度帯域が約 1.0°C/min の冷却速度であった以外は、実施例 1 と同一条件で引上げた。

引上げ条件とウエーハの評価結果を表 1 に併記した。

10 (実施例 3) [ウエーハ面内中央部が V-リッチ領域、OSF リング領域あり、 $1000 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度帯域を徐冷]

引上げ中の結晶温度が $1000 \sim 900^\circ\text{C}$ になる近辺に断熱材を配置し、かつ結晶の周辺部において $G = 3.5 [^\circ\text{C/mm}]$ となる HZ 構造 (徐冷型) を用い、引上げ速度 V を約 1.0 mm/min 、 V/G 値を約 $0.29 \text{ mm}^2 / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}$ 、窒素ドーピング量を $8 \times 10^{13} / \text{cm}^3$ とし、 $1000 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度帯域を 0.8°C/min の冷却速度で徐冷した以外は
15 実施例 1 と同一条件で引上げた。

引上げ条件とウエーハの評価結果を表 1 に併記した。

20 (比較例 1) [ウエーハ面内中央部が V-リッチ領域、OSF リング領域あり、窒素高濃度]

窒素ドーピング量を $8 \times 10^{13} / \text{cm}^3$ とした以外は実施例 2 と同一条件で引上げた。

引上げ条件とウエーハの評価結果を表 1 に併記した。

25 (比較例 2) [ウエーハ面内全面が V-リッチ領域、窒素ノンドープ]

窒素ノンドープとした以外は、実施例 1 と同一条件で引上げた。

引上げ条件とウエーハの評価結果を表 1 に併記した。

表 1 の結果から、本発明によればエピタキシャル層の欠陥密度が約 0.

11個/cm² (20個/6インチウエーハ) 以下の極めて低欠陥であり、しかもBMDが 1×10^8 /cm³以上存在するため、十分なゲッタリング効果を有するエピタキシャルウエーハを得ることができることがわかった。

- 5 なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

10 例えば、上記実施形態においては、直径6インチのシリコン単結晶を育成する場合につき例を挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、直径8～16インチあるいはそれ以上のシリコン単結晶にも適用できる。

また、本発明は、シリコン融液に水平磁場、縦磁場、カusp磁場等を印加するいわゆるMCZ法にも適用できることは言うまでもない。

請 求 の 範 囲

1. チョクラルスキー法により育成されたエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドーピングされ、かつ全面V-リッチ領域であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。
- 5
2. チョクラルスキー法により育成されたエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドーピングされ、面内にOSF領域を有し、かつ該OSF領域におけるLEP密度が $20 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。
- 10
3. チョクラルスキー法により育成されたエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハであって、窒素がドーピングされ、面内にOSF領域を有し、かつ該OSF領域におけるOSF密度が $1 \times 10^4 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。
- 15
4. 前記窒素の濃度が $2 \times 10^{13} \text{ 個}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{14} \text{ 個}/\text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載されたシリコン単結晶ウエーハ。
- 20
5. 請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のシリコン単結晶ウエーハ表面に、エピタキシャル層を形成したものであることを特徴とするエピタキシャルウエーハ。
- 25
6. 窒素がドーピングされ、エピタキシャル層が形成されたシリコン単結晶ウエーハ中のBMDが $1 \times 10^8 \text{ 個}/\text{cm}^3$ 以上であり、かつエピタキシャル層表面の欠陥密度が $0.11 \text{ 個}/\text{cm}^2$ ($2.0 \text{ 個}/6 \text{ インチウエーハ}$)以下であることを特徴とするエピタキシャルウエーハ。

7. チョクラルスキー法により窒素をドーブしたシリコン単結晶を育成する際に、結晶全面がVーリッチ領域となる条件で引上げることを特徴とするエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

5

8. 前記結晶全面がVーリッチ領域となる引上げ条件は、OSF領域が結晶外周部から消滅するように結晶育成時のV/G（ここに、V：引上げ速度、G：結晶温度勾配とする）を制御することを特徴とする請求項7に記載のエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

10

9. チョクラルスキー法により窒素をドーブしたシリコン単結晶を育成する際に、結晶の中心位置がVーリッチ領域になり、かつ結晶の外周部がOSF領域となるように引上げた後、該OSF領域を除去することを特徴とするエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

15

10. 前記結晶育成時に1000～900℃の温度帯の冷却速度を0.8℃/min以下とすることを特徴とする請求項7ないし請求項9のいずれか1項に記載のエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

20

11. チョクラルスキー法により窒素をドーブしたシリコン単結晶を育成する際に、結晶の中心位置がVーリッチ領域になるとともに、OSF領域を有するように引上げ、かつ1000～900℃の温度帯の冷却速度を0.8℃/min以下とすることを特徴とするエピタキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

25

12. 請求項7ないし請求項11のいずれか1項の製造方法により製造されたシリコン単結晶ウエーハにIG熱処理を施すことを特徴とするエピ

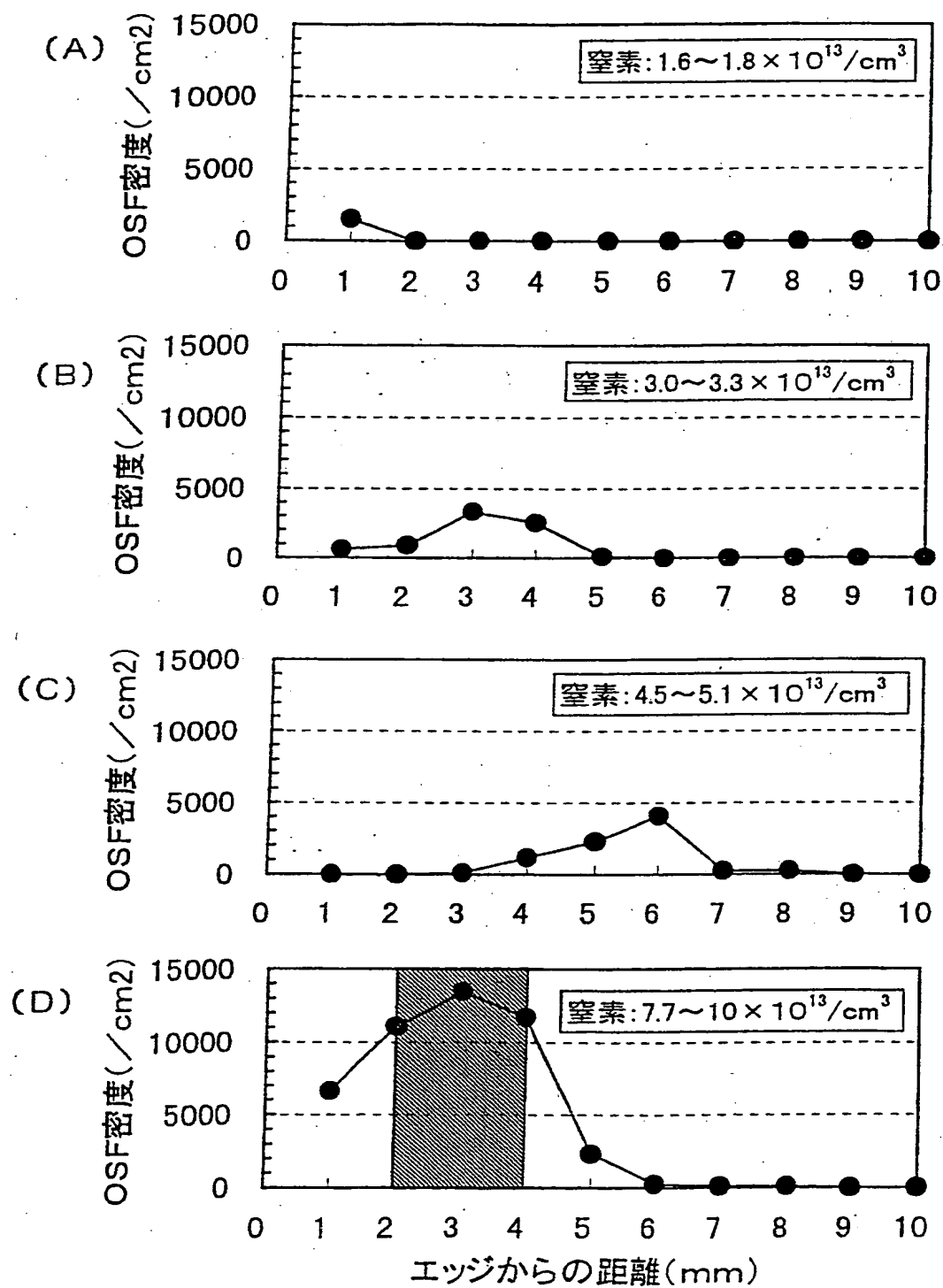
タキシャル成長用のシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

13. 請求項7ないし請求項12のいずれか1項の製造方法により製造されたシリコン単結晶ウエーハ表面に、エピタキシャル層を形成すること
5 を特徴とするエピタキシャルウエーハの製造方法。

14. チョクラルスキー法を用いて窒素ドーピングをして作製されたシリコン単結晶棒の両端からウエーハを切り出し、この両ウエーハに選択エッチングを行ってウエーハ表面に発生したLEP密度を測定するか、あるいは
10 熱酸化処理を施した後、選択エッチングを行ってウエーハ表面に発生したOSF密度を測定することにより、この両ウエーハを切り出した残りのシリコン単結晶棒から作製されるシリコン単結晶ウエーハに成長させるエピタキシャル層表面の結晶欠陥発生の有無を評価することを特徴とするエピタキシャルウエーハ用シリコン単結晶ウエーハの評価方法。

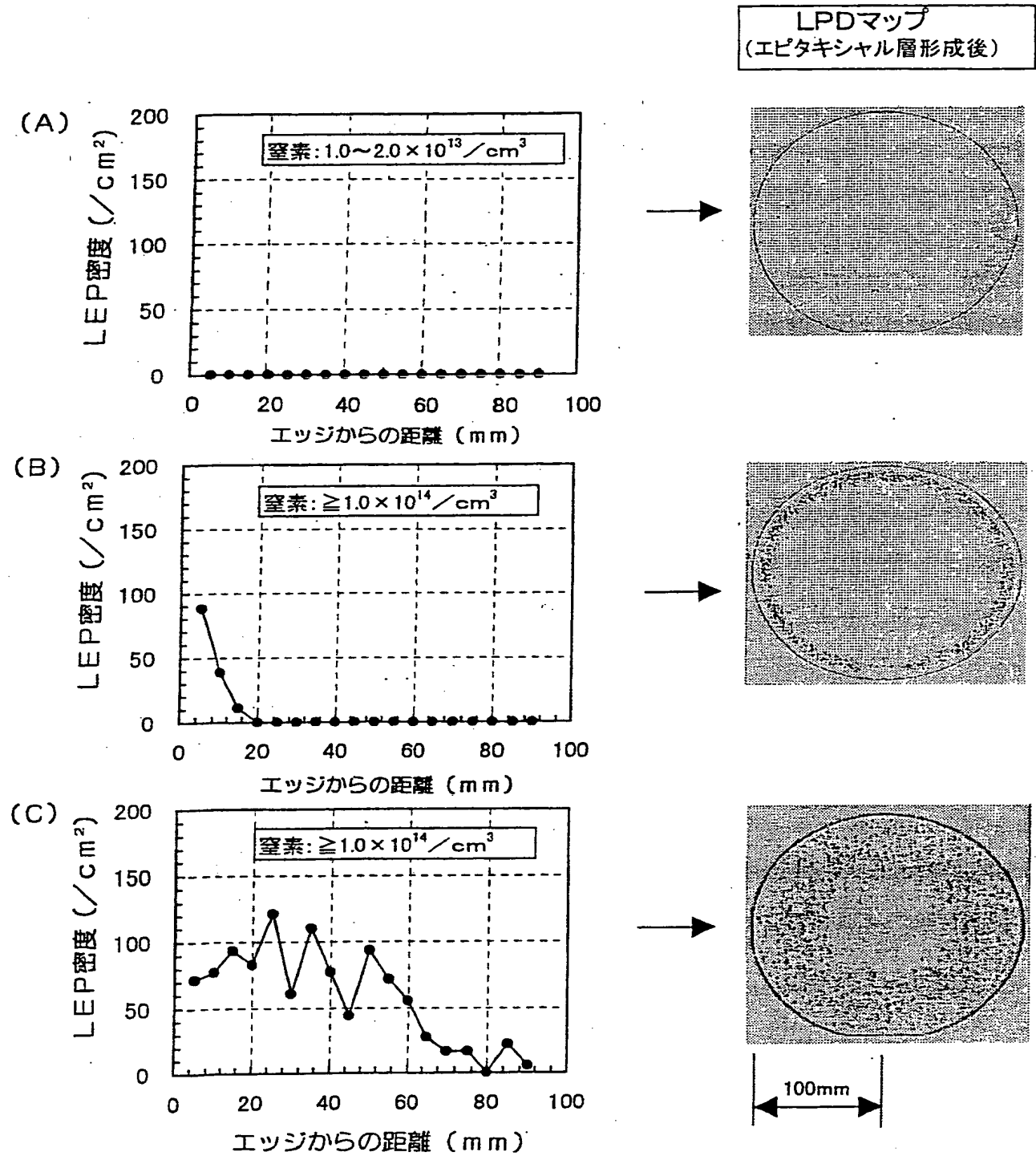
1 / 8

図 1



2 / 8

図 2



BEST AVAILABLE COPY

図 3

窒素ノドープ

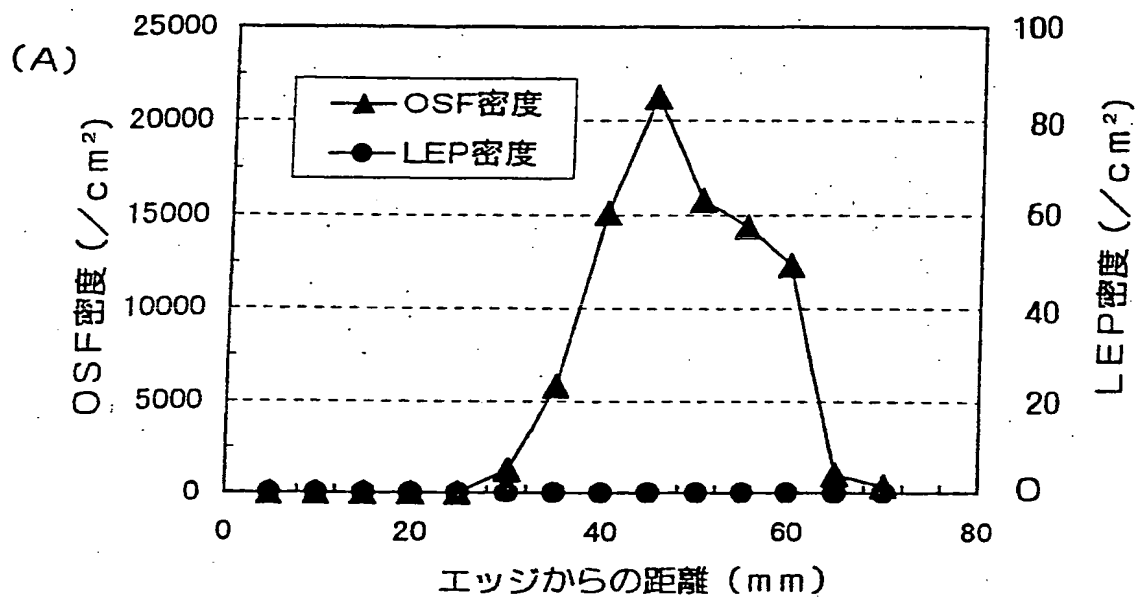
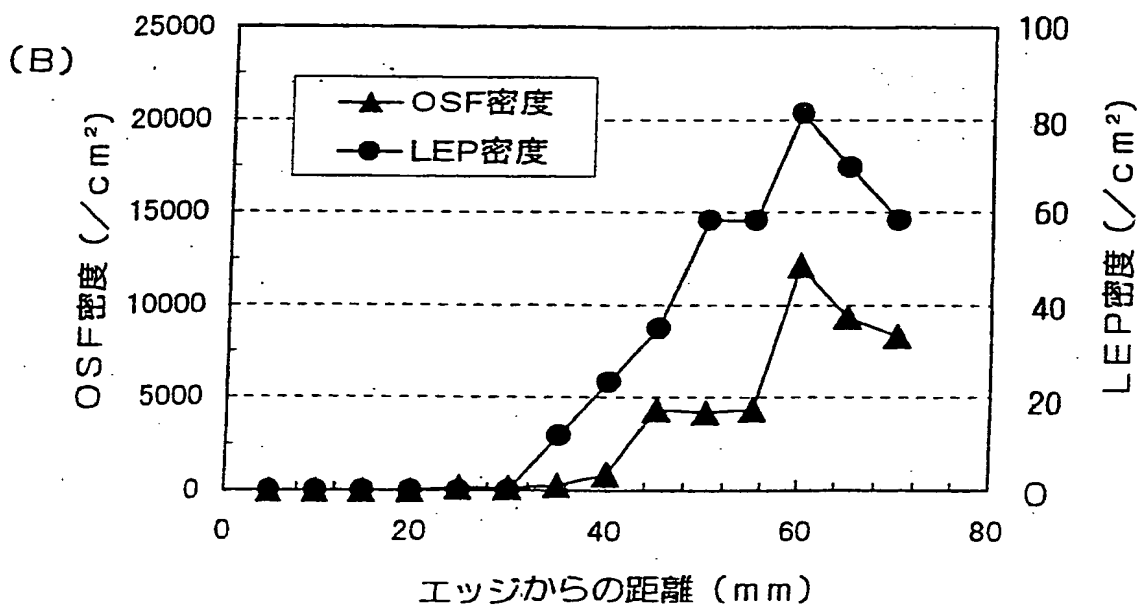
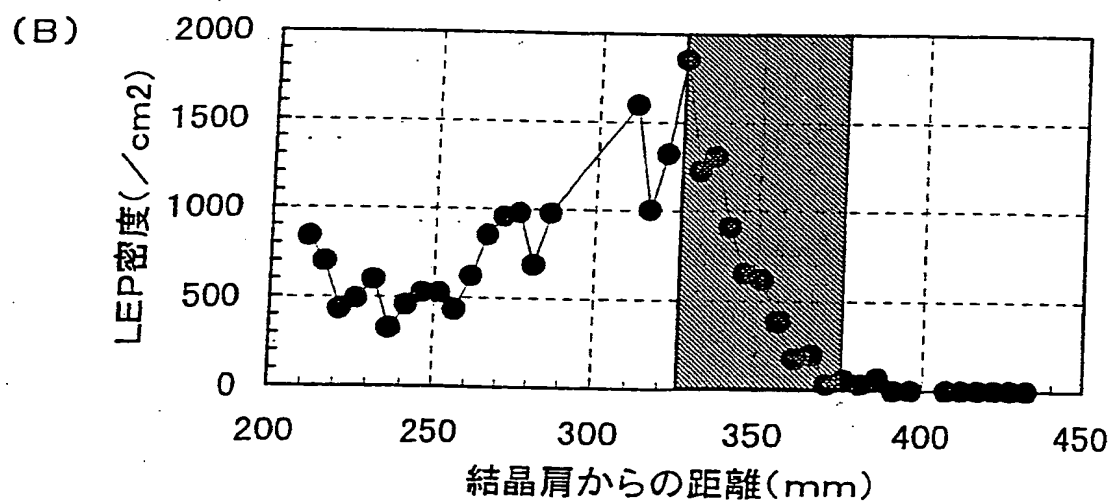
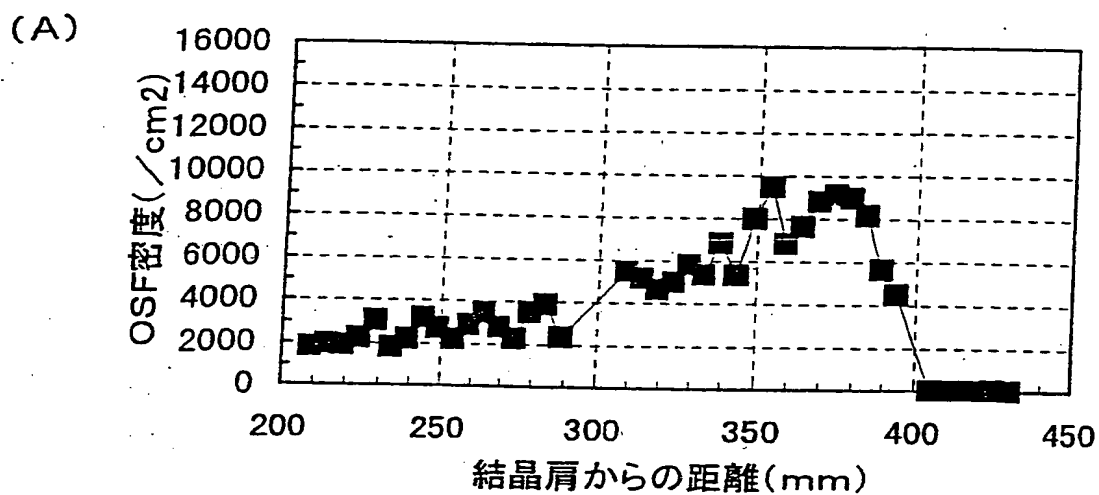
窒素 $\geq 1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 

図 4

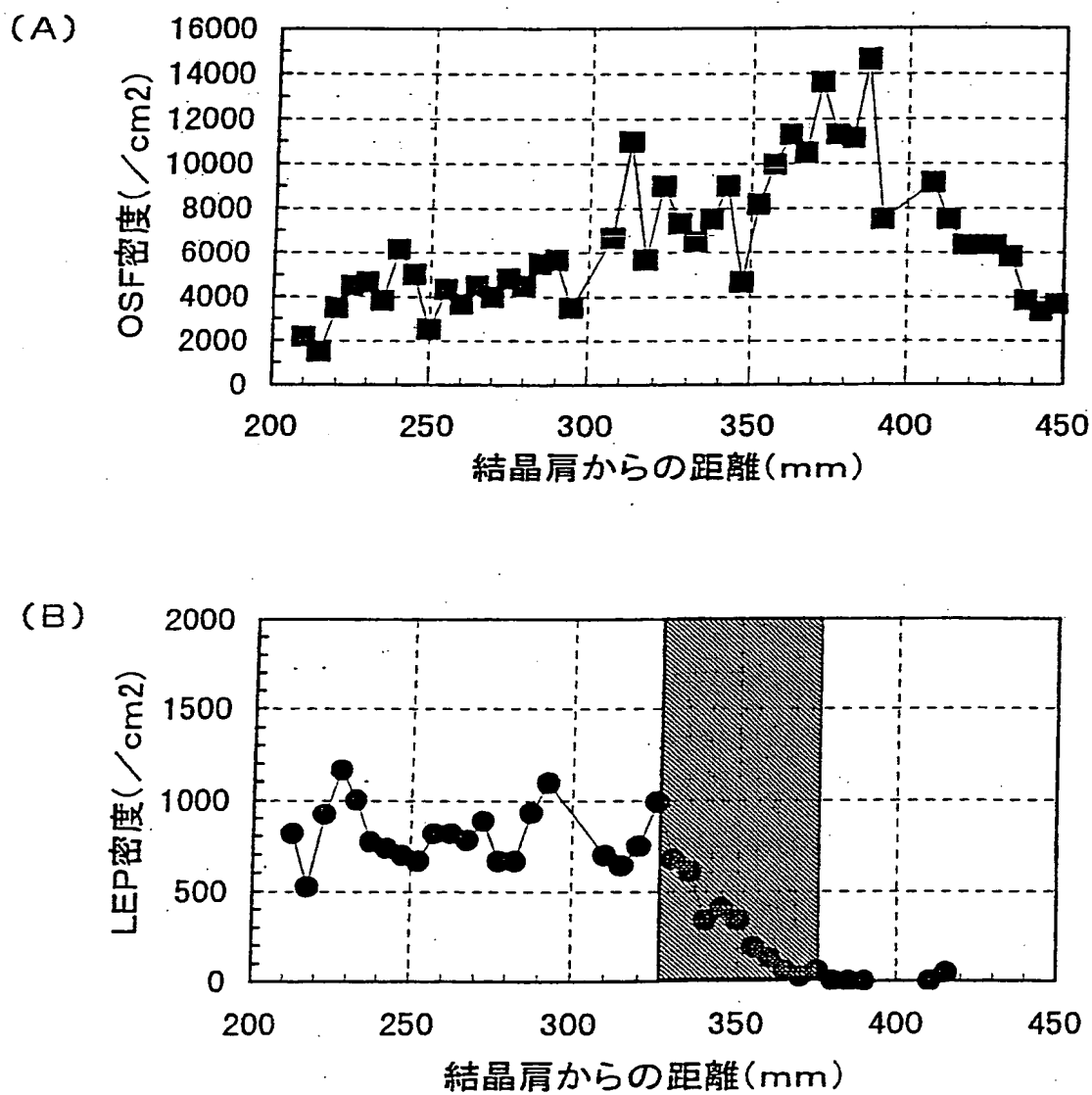
窒素濃度: $3.9 \times 10^{13} / \text{cm}^3$



BEST AVAILABLE COPY

5 / 8

図 5

窒素濃度: $1.2 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 

BEST AVAILABLE COPY

6 / 8

図 6

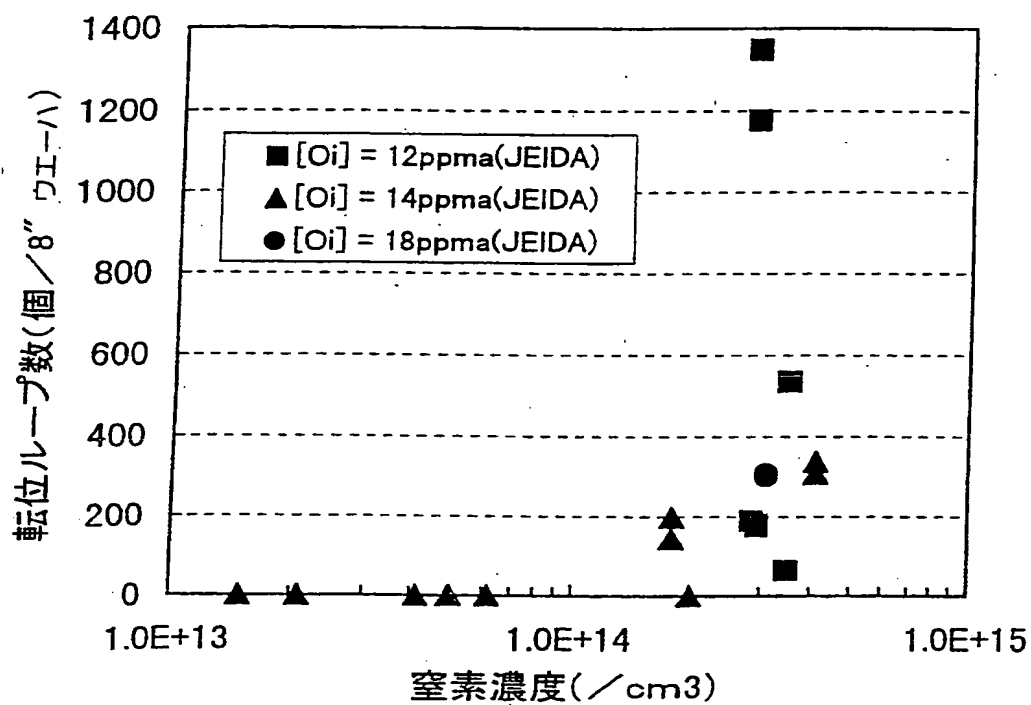


図 7

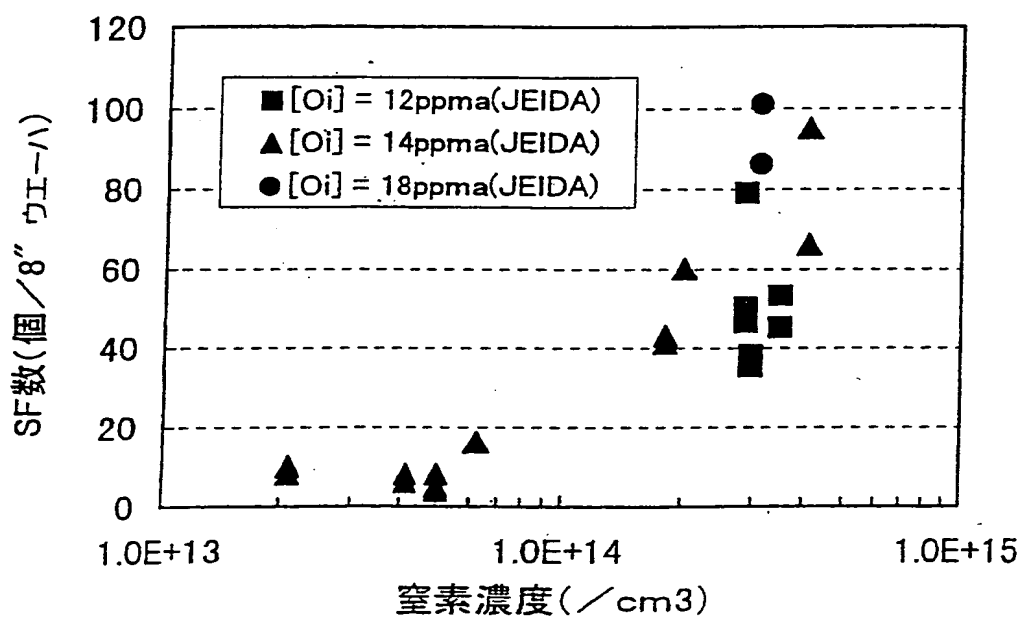


図 8

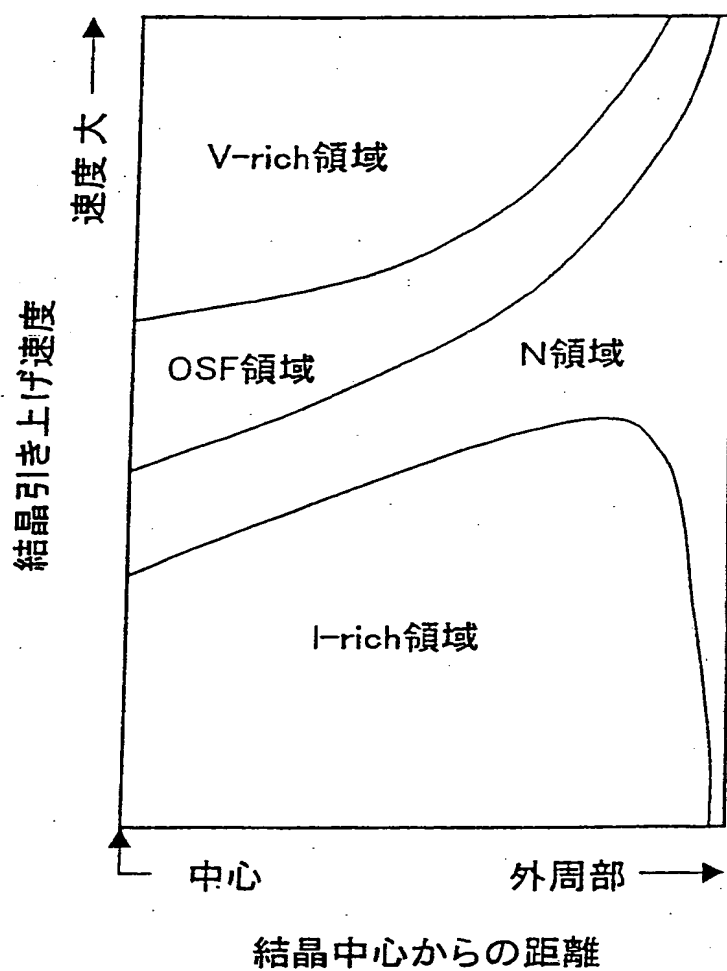


図 9

